

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/13315



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 006 622.1

Anmeldetag:

10. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Covion Organic Semiconductors GmbH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

Phosphoreszierendes Elektrolumineszenzelement

IPC:

H 01 L 51/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Kahle

Beschreibung

5 Phosphoreszierendes Elektrolumineszenzelement

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Hier ist die Entwicklung teilweise bereits weit fortgeschritten. Für einfachere Vorrichtungen ist die Markteinführung der OLEDs bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Dennoch besteht immer noch großer technischer Verbesserungsbedarf.

Eine neuere Entwicklung ist der Einsatz metalorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz (= Triplett-Emission) statt Fluoreszenz (= Singulett-Emission) zeigen (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung solcher Emittierer eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Dafür müssen allerdings entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere ein effizienter Energieübertrag auf den Triplett-emitter und damit eine effiziente Emission, eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen.

Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, sowie in EP 01202358 beschrieben. Dabei besteht die Emissionsschicht in phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)iridium (Ir(PPy)₃), die in Matrixmaterialien eindotiert sind. Diesem Matrixmaterial kommt eine besondere Rolle zu: Es muss den Ladungstransport und/oder die Ladungsträgerrekombination von Löchern und/oder Elektronen ermöglichen bzw. verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emittierer übertragen. Diese Aufgabe wird bislang überwiegend von Matrixmaterialien auf Carbazol-Basis, wie

4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), übernommen. Daneben sind vor kurzem Ketone und Phosphinoxide, Sulfone, etc. (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10317556.3) und 10330761.3) als Matrixmaterialien beschrieben worden.

Matrixmaterialien auf Basis von Carbazol haben in der Praxis einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen bis sehr kurzen Lebensdauer der Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in schlechten Effizienzen resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices mit CBP sehr aufwändig, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi et al. (*Organic Electronics* 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie für die Anwendung nötig, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeiten hohe Spannungen benötigt, so dass hier die Leistungseffizienz, insbesondere bei Passiv-Matrix-Anwendungen, sehr niedrig ist. In WO 00/057676 (Thompson) werden Matrixmaterialien aus der Gruppe der Metallkomplexe der Chinolate, Oxadiazole und Triazole erwähnt, wobei keine Vorteile dieser Matrixmaterialien gegenüber anderen Materialien aufgeführt werden und als einziges Beispiel Alq₃ (Tris(hydroxychinolinato)aluminium) erwähnt ist.

Es gibt immer noch erhebliche Probleme bei OLEDs, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
2. Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind – gerade für mobile Anwendungen – immer noch Verbesserungen erwünscht.
3. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.
4. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwändig. Dies gilt insbesondere für phosphoreszierende OLEDs, in denen zusätzlich zu den anderen Schichten noch eine Lochblockierschicht verwendet werden muss. Daher wäre es sehr vorteilhaft,

OLEDs mit einem einfacheren Aufbau mit weniger Schichten, was zu weiteren guten bzw. verbesserten Eigenschaften realisieren zu können. Diese Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung bestimmter Matrixmaterialien in Kombination mit Triplettmittlern zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, in Kombination mit einer stark erhöhten Lebensdauer und verringerter Betriebsspannung, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich vereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder notwendigerweise eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder Elektroneninjektionsschicht verwendet werden muss. Je nach Material kann auch auf eine separate Lochtransportschicht verzichtet werden, was ebenfalls einen deutlichen technologischen Vorteil darstellt.

Gegenstand der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht

- mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 enthält, mit der Maßgabe, dass das Matrixmaterial keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl enthält, keine Edelgasverbindung ist, weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur $L=X$ ausgeschlossen sind, wobei L für ein substituiertes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht und X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und mit der Maßgabe, dass Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Matrixmaterial ausgeschlossen sind;

und

- mindestens ein Emissionsmaterial B enthält, welches bei geeigneter Anregung aus dem Triplettzustand Licht, bevorzugt im sichtbaren Bereich, emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

Dabei steht das oben verwendete Symbol „ \equiv “ für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise. X kann beispielsweise für substituierten O, S, Se oder N stehen.

Die niedrigste Triplettenergie der Matrixmaterialien liegt bevorzugt zwischen 2 und 4 eV. Dabei ist die niedrigste Triplettenergie definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand des

Moleküls. Die Bestimmung der Triplettenergie kann durch verschiedene spektroskopische Methoden oder durch quantenchemische Rechnung erfolgen. Diese Triplettlage hat sich als günstig erwiesen, da dann der Energieübertrag des Matrixmaterials auf den Triplettmitter sehr effizient ablaufen und somit zu hoher Effizienz der Emission aus dem Triplettmitter führen kann. Eine Triplettenergie von < 2 eV reicht im Allgemeinen selbst für rot emittierende Triplettmitter nicht für einen effizienten Energietransfer aus. Bevorzugt sind Matrixmaterialien A, deren Triplettenergie größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettmittlers B. Bevorzugt ist die Triplettenergie des Matrixmaterials A um mindestens 0.1 eV größer als die des Triplettmittlers B, insbesondere um mindestens 0.5 eV größer als die des Triplettmittlers B.

Um eine hohe thermische Stabilität des Displays zu gewährleisten, sind amorphe Matrixmaterialien A bevorzugt, deren Glasübergangstemperatur T_g (gemessen als Reinsubstanz) größer als 90 °C, besonders bevorzugt größer als 110 °C, insbesondere größer als 130 °C ist.

Damit die Materialien während des Aufdampfprozesses stabil sind, sollten sie bevorzugt eine hohe thermische Stabilität, bevorzugt größer als 200 °C, besonders bevorzugt größer als 300 °C aufweisen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen. Diese sind gegenüber Salzen bevorzugt, da sie sich im Allgemeinen leichter bzw. bei geringerer Temperatur verdampfen lassen als geladene Verbindungen, die ionische Kristallgitter bilden. Außerdem neigen Salze verstärkt zur Kristallisation, was der Bildung glasartiger Phasen entgegensteht.

Weiterhin handelt es sich bei dem Matrixmaterial A bevorzugt um definierte molekulare Verbindungen.

Um einen Elektronentransfer zwischen dem Matrixmaterial und dem Triplettmitter im Grundzustand zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) des Triplettmittlers B. Aus demselben Grund ist es bevorzugt, wenn das LUMO des Triplettmittlers B höher liegt als das HOMO des Matrixmaterials A.

Die Verbindung der Emissionsschicht mit dem höheren (weniger negativen) HOMO hauptsächlich für den Lochstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das HOMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial A

oder den Triplettmitter B handelt, im Bereich von ± 0.5 eV gegenüber dem HOMO der Lochtransportschicht bzw. der Lochinjektionsschicht bzw. der Anode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt. Die Verbindung in der Emissionsschicht mit dem niedrigeren (negativeren) LUMO ist hauptsächlich für den Elektronenstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das LUMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial A oder den Triplettmitter B handelt, im Bereich von ± 0.5 eV gegenüber dem LUMO der Lochblockierschicht bzw. der Elektronentransportschicht bzw. der Kathode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Schicht liegt dabei bevorzugt zwischen 10^{-8} und 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ unter den in der OLED gegebenen Feldstärken.

Die Lage des HOMO bzw. des LUMO lässt sich durch unterschiedliche Methoden bestimmen, beispielsweise durch Lösungselektrochemie, z. B. Cyclovoltammetrie, oder durch UV-Photoelektronenspektroskopie. Außerdem lässt sich die Lage des LUMO berechnen aus dem elektrochemisch bestimmten HOMO und dem optisch durch Absorptionsspektroskopie bestimmten Bandabstand.

Weiterhin bevorzugt sind Materialien, die bei Elektronentransfer (Oxidation und/oder Reduktion) überwiegend stabil sind, d. h. überwiegend reversible Reduktion bzw. Oxidation zeigen. So sollen elektronenleitende Materialien insbesondere bei Reduktion stabil bleiben und lochleitende Materialien bei Oxidation. Dabei bedeutet „stabil“ bzw. „reversibel“, dass die Materialien bei Reduktion bzw. Oxidation wenig oder keine Zersetzung bzw. chemische Änderung, wie Umlagerung, zeigen.

Die HOMO- bzw. LUMO-Lage der Matrixmaterialien können über einen weiten Bereich an die jeweiligen Bedingungen im Device angepasst und so optimiert werden. So können sie durch chemische Modifikation verschoben werden. Dies ist beispielsweise möglich durch Variation des Zentralatoms bei Beibehaltung des Ligandensystems oder der Substituenten oder durch Einführung anderer, insbesondere elektronschiebender oder elektronziehender Substituenten an den Liganden. So können für praktisch jedes Triplettmissionsmaterial die Eigenschaften der Matrix so eingestellt werden, dass insgesamt optimale Emissionseigenschaften erhalten werden.

Weiterhin haben sich Matrixmaterialien A als besonders günstig erwiesen, die ein Dipolmoment ungleich null aufweisen. Dies ist ein überraschendes und

unvorhergesehenes Ergebnis. Bei Materialien, die mehrere gleiche Molekülfragmente enthalten, ist das Gesamtdipolmoment allerdings auch auslöschen. Deshalb soll in dieser Erfindung für die Bestimmung bevorzugter Matrixmaterialien in solchen Fällen nicht das Gesamtdipolmoment betrachtet werden, sondern das Dipolmoment des Molekülfragments (also der Teil des Moleküls) um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 . Bevorzugt ist ein Dipolmoment der Matrixmaterialien A (bzw. des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15) von ≥ 1 D, besonders bevorzugt von $\geq 1,5$ D. Dabei kann die Bestimmung des Dipolmoments durch quantenchemische Rechnung erfolgen.

Aufgrund von Asymmetrie kann Chiralität auftreten. Neben reinen Enantiomeren sind auch Diastereomere erfindungsgemäß einsetzbar. Daraus erhältliche Gemische sind verwendbar, wobei Racemate besonders geeignet sind.

Das Matrixmaterial A kann sowohl organisch wie auch anorganisch sein. Es kann sich dabei auch um metallorganische Verbindungen oder um Koordinationsverbindungen handeln, wobei die Metalle sowohl Hauptgruppen- wie auch Übergangsmetalle oder auch Lanthanoide sein können und die Verbindungen sowohl einkernig als auch mehrkernig sein können. Eine metallorganische Verbindung im Sinne dieser Anmeldung ist eine Verbindung, die mindestens eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Eine Koordinationsverbindung im Sinne dieser Anmeldung ist ein Metallkomplex, in dem keine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt, wobei es sich bei den Liganden um organische, aber auch um rein anorganische Liganden handeln kann.

Wie oben ausgeführt, kommen als Matrixmaterialien A Verbindungen in Frage, die mindestens ein Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 besitzen, aber keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl. Aus praktischen Erwägungen sind ebenfalls Edelgasverbindungen (instabile bzw. niedrig schmelzende Verbindungen) ausgeschlossen. Verbindungen radioaktiver Elemente sind aus gesundheitlichen Gründen nicht als Matrixmaterial bevorzugt. Geeignete Materialien können Verbindungen der Hauptgruppenelemente und Verbindungen der

Nebengruppenelemente sein. Geeignete Matrixmaterialien der Hauptgruppenelemente können also Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium oder Caesium sein, weiterhin Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium oder Barium, Verbindungen der schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15 gemäß IUPAC), also Phosphor, Arsen, Antimon oder Bismut, Verbindungen der schwereren Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16 gemäß IUPAC), also Schwefel, Selen oder Tellur, oder Verbindungen der Halogene Chlor,

Brom oder Iod. Bei den Verbindungen der 5. und 6. Hauptgruppe können sich besonders molekulorganische Verbindungen. Ebenso kommen Verbindungen der Nebengruppenelemente, also Übergangsmetallverbindungen (Verbindungen der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd oder Hg) und Lanthanoid-Verbindungen (Verbindungen der Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder Lu) in Frage. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn das Matrixmaterial zwei oder mehrere der oben genannten Elemente enthält, die gleich oder verschieden sein können. Prinzipiell kommen hier Verbindungen in Frage, wie in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964) in den Bänden 9 (S, Se, Te), 12/1 und 12/2 (P), 13/1 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au), 13/2a (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd), 13/2b (Hg), 13/7 (Pb, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W), 13/8 (As, Sb, Bi), 13/9a (Mn, Re, Fe, Ru, Os, Pt), 13/9b (Co, Rh, Ir, Ni, Pd), sowie in den Ergänzungsbänden E1 und E2 (P) und E12.b (Te) von 1982 beschrieben. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Verbindungen sind diskrete, molekulare bzw. koordinative Verbindungen, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden. Wenig geeignet sind also Salze, Koordinationspolymere etc., da sich diese im Allgemeinen schlecht oder überhaupt nicht verdampfen lassen. Salze sind außerdem wegen ihrer Neigung zur Kristallisation weniger geeignet. Für die Verarbeitung aus Lösung müssen die Verbindungen in Lösemitteln löslich sein, in denen auch der Triplettmitter löslich ist.

Als Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe (Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut) eignen sich bevorzugt organische Phosphorverbindungen und die entsprechenden Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen. Hier kommen insbesondere aromatische oder aliphatische Phosphine oder Phosphite und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen in Frage. Auch organische Phosphorhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen) sind möglich, wobei insbesondere die Alkylverbindungen pyrophor sind. Ebenso kommen Verbindungen mit Element-Element-Mehrfachbindung, Phosphor- und Arsen-aromatische Verbindungen (z. B. Phosphor- und Arsenbenzol-Derivate) und ungesättigte Fünfringe (z. B. Phosphol und Arsol) in Frage. Weiterhin eignen sich Phosphorane (fünfwertige Phosphorverbindungen) und fünfwertigen Organoarsenverbindungen und entsprechende fünfwertige Organoarsenhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden Sb- und Bi-Verbindungen), wobei die thermische Stabilität mit zunehmendem Halogengehalt sinkt und diese Verbindungen deshalb weniger bevorzugt sind.

Weiterhin eignen sich Phosphorsulfide, die keine Phosphor-Schwefel-Doppelbindungen enthalten, wie beispielsweise P_2S_3 , P_4S_4 oder P_4S_5 .

Als Verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe (Schwefel, Selen, Tellur) eignen sich insbesondere organische Schwefelverbindungen (und die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen) wie aromatische oder aliphatische Thiole (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), Organoschwefelhalogenide (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), aromatische oder aliphatische Thioether (bzw. Seleno- oder Telluroether) oder aromatische oder aliphatische Disulfide (bzw. Diselenide oder Ditelluride). Weiterhin bevorzugt sind schwefelhaltige aromatische Verbindungen, wie beispielsweise Derivate von Thiophen, Benzothiophen oder Dibenzothiophen (und die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen, wie beispielsweise Derivate von Selenophen, Tellurophen, etc.).

Als Verbindungen der Halogene eignen sich beispielsweise organische Halogenverbindungen, aber auch Verbindungen, in denen Chlor, Brom oder Iod an die oben genannten Elemente, z. B. an S, Se, Te, P, As, Sb oder Bi, gebunden ist.

Bei den Verbindungen der Übergangsmetallelemente, ebenso wie bei den Verbindungen der Lanthanoiden, der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind prinzipiell drei Substanzklassen möglich: metallorganische Verbindungen, organische Koordinationsverbindungen und rein anorganische Metallkomplexe. Diese können jeweils ein oder auch mehrere Metallatome, bis hin zu Metallclustern, enthalten. In mehrkernigen Metallkomplexen können die Metalle durch überbrückende Liganden verbunden sein und/oder auch durch direkte Metall-Metall-Bindung. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier als Matrixmaterial durchaus auch Verbindungen in Frage kommen und bevorzugt sein können, die in anderem Zusammenhang auch als Triplettmitter verwendet werden können. So kann zum Beispiel ein grün emittierender Triplettmitter, wie beispielsweise Tris(phenylpyridyl)iridium(III) (IrPPy), auch ein gutes Matrixmaterial für einen rot emittierenden Triplettmitter sein und in dieser Kombination zu hocheffizienter roter Emission führen.

Eine Übersicht über metallorganische Verbindungen kann beispielsweise in *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Band 1-9, Wilkinson Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982, in *Comprehensive Organometallic Chemistry - II*, Band 1-14, Abel Ed., Pergamon Press, Oxford, 1995 und in Elschenbroich, Salzer, *Organometallchemie*,

Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1993 gefunden werden. Besser sieht über nicht-metallorganische Metallkomplexe kann beispielsweise in Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, in Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, New York, 1993 und in *Comprehensive Coordination Chemistry* gefunden werden. Diese Werke sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Es können auch Verbindungen bevorzugt sein, die zwei oder mehr Elemente der Ordnungszahl ≥ 15 , die gleich oder verschieden sein können, enthalten können, wie beispielsweise halogenierte Hauptgruppenelementverbindungen, mehrkernige Metallkomplexe, Metallkomplexe mit Phosphin- oder Halogenliganden, etc.. Weiterhin ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen von zwei oder mehreren Matrixmaterialien A, die den oben genannten Bedingungen genügen, zu verwenden

Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die Matrixmaterialien A oder deren Mischungen zusammen mit den Emittern B nach allgemein bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägersgasstrom oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, LITI-Druck, etc.) in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Je nach Verarbeitung werden weitere Anforderungen an die Matrixmaterialien A und die Triplettemitter B gestellt: Soll die Schicht durch Vakuumverdampfung erzeugt werden, ist es nötig, dass sich die Materialien unzerlegt im Vakuum verdampfen lassen. Dies setzt eine ausreichende Flüchtigkeit und eine hohe thermische Stabilität der Materialien voraus. Soll die Schicht aus Lösung, beispielsweise durch Drucktechniken, erzeugt werden, ist es nötig, dass die Materialien in einem geeigneten Lösemittel oder Lösemittelgemisch eine ausreichend hohe Löslichkeit, bevorzugt $\geq 0.5\%$, aufweisen.

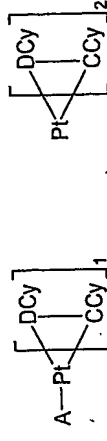
Die oben beschriebenen Matrixmaterialien A werden in Kombination mit Phosphoreszenzemittern B verwendet. Die so dargestellte organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält als Emittter B mindestens eine Verbindung, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält.

als Phosphoreszenzemitter B Verbindungen verwendet, die Bevorzugungsmaterialien sind, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Palladium, Molybdän, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten.

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emittter B mindestens eine Verbindung der Formel (1) bis (4),



Formel (1)



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

10 DCy

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

15 CCy

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclischen Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann;

20 R^1

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, $-NR^2$ - oder $-CONR^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R^1 , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen

25

wiederm ein weiteres mono- oder polycyclisches aromatisches oder aliphatisches Ringsystem aufspannen;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizähniger, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand,

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist; dabei können auch mehrere der Liganden über ein oder mehrere Substituenten R¹ als verbrückende Einheit zu einem größeren polypodalen Liganden verknüpft sein.

10 Beispiele für die oben beschriebenen Emittier können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15845, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und den nicht offen gelegten Anmeldungen

DE 10310887.4 und DE 10345572.8 entnommen werden; diese werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet.

15 Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht zwei oder mehrere Tripletemitter B enthält.

20 Es kann auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht außer dem mindestens einen Matrixmaterial A und dem mindestens einen Emittier B noch ein oder mehrere weitere Verbindungen enthält.

25 Die Emissionsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung enthält zwischen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 97 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.%, insbesondere 50 bis 93 Gew.% Matrixverbindungen A bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

30 Die Emissionsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung enthält zwischen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 95 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%, insbesondere 7 bis 20 Gew.% Emittier B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

35 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht noch weitere Schichten enthalten, wie z. B. Lochinjektionsschicht, Lochtransportsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportsschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Jede dieser Schichten, insbesondere aber Ladungsinjektions- und -transportsschichten, kann auch dotiert sein. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So hat sich

beispielsweise zeigt, dass eine OLED, die weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportsschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigen kann, insbesondere eine nochmals deutlich höhere Leistungseffizienz. Dies ist besonders überraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazol-haltigen Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportsschicht nur sehr geringe Leistungseffizienzen zeigt (vgl. Adachi *et al.*, *Organic Electronics* 2001, 2, 37). Ebenso hat sich gezeigt, dass eine OLED, die keine separate Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigen kann. Dies ist insbesondere bei Verwendung von lochleitenden Matrixmaterialien A der Fall.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emitterschicht ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportsschicht grenzt oder ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportsschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt.

20 Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emitterschicht ohne Verwendung einer Lochtransportsschicht direkt an die Lochinjektionsschicht grenzt oder ohne Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjektionsschicht direkt an die Anode grenzt.

25 Ein weiterer möglicher Deviceaufbau enthält eine erfindungsgemäße Emissionsschicht, enthaltend Matrixmaterial A und Tripletemitter B, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Dotierungszone des Emittiers B in der Matrix A senkrecht zur Schicht nur über einen Teil der Matrixschicht erstreckt. Dies ist bereits für andere Matrixmaterialien in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10355381.9 beschrieben. Bei diesem Deviceaufbau ist die Verwendung einer separaten Lochblockierschicht nicht notwendig, und auch eine separate Elektronentransportsschicht muss nicht notwendigerweise verwendet werden.

30 Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich längere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Elektronentransportsschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und höhere Leistungseffizienzen als OLEDs gemäß Stand der Technik, die CBP als Matrixmaterial verwenden. Weiterhin vereinfacht sich der Aufbau der OLED deutlich, wenn keine separate Lochblockier- und/oder Elektronentransportsschicht bzw. keine

separate Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht verwendet werden, was einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt.

Im vorliegenden Anmeldetext wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfindendisches Zutun möglich, entsprechende Mischungen aus Matrixmaterial A und Triplettmitter B für andere Anwendungen zu verwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen.

Beispiele:

Beispiel 1: Ermittlung geeigneter Verbindungen durch quantenchemische Rechnung

Die elektronischen Eigenschaften einiger Verbindungen wurden durch quantenchemische Berechnung bestimmt. Die Geometrien wurde mittels Hartree-Fock Rechnung optimiert (6-31g(d)). Die HOMO und LUMO Werte sowie das Dipolmoment wurden durch DFT (Dichte Funktional Theorie) Rechnung (B3PW91/6-31g(d)) ermittelt. Die Triplett-Niveaus bestimmte man durch RPA (random phase approximation) (B3LYP/6-31+g(d)). Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian 98 Programmpaket durchgeführt. Einige Verbindungen, deren quantenchemische Eigenschaften (wenn auch nicht notwendigerweise die weiteren Eigenschaften, wie Glasübergangstemperatur etc.) für Triplettmatrixmaterialien geeignet sind, sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Triplettenergie [eV]	Dipolmoment [D]
Triphenylphosphin	-6.06	-1.86	3.62	1.51
Diphenylmethylphosphin	-6.12	-1.79	3.64	1.49
Dimethylphenylphosphin	-6.27	-1.74	3.81	1.47
Diphenylsulfid	-6.17	-1.84	3.58	1.89
Methylphenylsulfid	-6.37	-1.80	3.80	1.94

Tabelle 1: Berechnete physikalische Eigenschaften einiger Materialien, die sich (aufgrund dieser Eigenschaften) als Triplettmatrixmaterialien eignen

Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht
 - mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 enthält, mit der Maßgabe, dass das Matrixmaterial keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl enthält, keine Edelgasverbindung ist, weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur $L-X$ ausgeschlossen sind, wobei L für ein substituiertes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht und X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und mit der Maßgabe, dass ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und mit der Maßgabe, dass Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Matrixmaterial ausgeschlossen sind;und
 - mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B enthält, welches bei geeigneter Anregung aus dem Triplettzustand Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A ein Hauptgruppenelement enthält.
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Kalium, Rubidium und/oder Cäsium enthält.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Calcium, Strontium und/oder Barium enthält.
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Phosphor, Arsen, Antimon und/oder Bismut enthält.
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Schwefel, Selen und/oder Tellur enthält.

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Chlor, Brom und/oder Iod enthält.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A mindestens ein Übergangsmetallelement und/oder ein Lanthanoid-Element enthält.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht eine Mischung aus mindestens zwei dieser Matrixmaterialien enthält.

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenenergie des Matrixmaterials A zwischen 2 und 4 eV liegt.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenenergie des Matrixmaterials A größer ist als die Triplettenenergie des verwendeten Tripletemitters B.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenenergie des Matrixmaterials A um mindestens 0,5 eV größer ist als die des Tripletemitters B.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A amorph ist.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A eine Glasübergangstemperatur T_g (gemessen als Reinsubstanz) größer als 90 °C aufweist.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen handelt.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO

(höchstes Molekülorbital) des Tripletemitters B und dass das LUMO des Tripletemitters B höher liegt als das HOMO des Matrixmaterials A

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das HOMO der Verbindung mit dem weniger negativen HOMO in der Emissionsschicht im Bereich von $\pm 0,5$ eV gegenüber dem HOMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Anodenseite grenzt, liegt.

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO der Verbindung mit dem negativeren LUMO in der Emissionsschicht im Bereich von $\pm 0,5$ eV gegenüber dem LUMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Kathodenseite angrenzt, liegt.

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 ungleich null ist.

20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 größer oder gleich 1 D ist.

21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 größer oder gleich 1,5 D ist.

22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixmaterialien A diskrete molekulare bzw. koordinative Verbindungen sind, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden.

23. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial A eine Verbindung verwendet wird, die selber auch aus dem Triplettzustand Licht emittieren kann.

24. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial A eine Verbindung verwendet wird, die zwei oder mehr Elemente, die gleich oder verschieden sein können, mit der Ordnungszahl ≥ 15 enthalten.

5

25. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten aus Matrixmaterial A und Triplettmitter B durch Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder aus Lösung durch Spincoaten oder mit Druckverfahren auf ein Substrat aufgebracht werden.

10

26. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A unersetzt verdampfbar ist.

15

27. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A in einem organischen Lösemittel löslich ist, in dem auch der Triplettmitter B löslich ist.

20

28. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettmitter B mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 38 und kleiner 84 enthält.

25

29. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettmitter B mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80 enthält.

30

30. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettmitter mindestens eines der Elemente Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.

35

31. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus mindestens zwei Triplettmittern B verwendet wird.

32. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht außer dem mindestens einen Matrixmaterial A und dem mindestens einen Emitter B noch mindestens eine weitere Verbindung enthält.

5

33. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 1 bis 99 Gew. % einer oder mehrerer Matrixverbindungen A bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.

10

34. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 50 bis 93 Gew. % einer oder mehrerer Matrixverbindungen A bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.

15

35. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 1 bis 99 Gew. % eines oder mehrerer Emittier B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.

20

36. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 7 bis 20 Gew. % eines oder mehrerer Emittier B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält.

25

37. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht noch weitere Schichten enthalten sind.

30

38. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Lochinjektionsschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder mindestens eine Lochtransportschicht, die auch dotiert sein kann, und oder mindestens eine Lochblockierschicht und/oder mindestens eine Elektronentransportschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder mindestens eine Elektroneninjectionsschicht, die auch dotiert sein kann, vorhanden ist.

35

39. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterschicht ohne

Zusammeng

Phosphoreszierende Elektrolumineszenzelemente

Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektrotransporterschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

5

40. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterschicht ohne Verwendung einer Lochtransportschicht direkt an die Lochinjektionsschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjektionsschicht direkt an die Anode grenzt.

10

41. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass in der Emitterschicht sich die Dotierungszone des Emitters B in der Matrix A senkrecht zur Schicht nur über einen Teil der Matrixschicht erstreckt.

15

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt Elektrolumineszenzelemente, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, wobei diese mindestens ein Matrixmaterial A, das bestimmte Elemente enthält, und mindestens ein Emittermaterial B, das aus dem Triplettzustand Licht emittiert, enthält.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013315

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 006 622.1
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 February 2005 (08.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.